

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. November 2004 (25.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/101880 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: D06M 23/08,
15/657, 13/517, C08K 9/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/050577

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. April 2004 (21.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 21 851.3 15. Mai 2003 (15.05.2003) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OLES, Markus
[DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE).
NUN, Edwin [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck
(DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; In-
tellectual Property Management, Patente u. Marken, Bau
1042/PB 15, 45764 Marl (DE).(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: USE OF PARTICLES HYDROPHOBIZED BY FLUOROSILANES FOR THE PRODUCTION OF SELF-CLEANING
SURFACES HAVING LIPOPHOBIC, OLEOPHOBIC, LACTOPHOBIC AND HYDROPHOBIC PROPERTIES(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON MIT FLUORSILANEN HYDROPHOBIERTEN PARTIKELN ZUR HERSTELLUNG
VON SELBSTREINIGENDEN OBERFLÄCHEN MIT LIPOPHOBEN, OLEOPHOBEN, LAKTOPHOBEN UND HYDROPHO-
BEN EIGENSCHAFTEN(57) Abstract: The invention relates to the use of microparticles hydrophobized by fluorosilanes or fluorosiloxanes for the produc-
tion of surfaces having self-cleaning properties and lactophobic, oleophobic and lipophobic properties. The use of microparticles
hydrophobized by fluorosilanes in known methods for the production of self-cleaning surfaces enable surfaces to be produced
which have self-cleaning properties as well as lipophobic, oleophobic and lactophobic properties. Objects having said type of sur-
face are particularly easy to clean, especially in cleaning impurities containing oil, fat or milk. The use of said invention is particularly
suitable in the production of technical textiles, work clothes and children's clothing.(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobierten Mikropar-
tikeln zur Herstellung von Oberflächen, die selbstreinigende sowie laktophobe, oleophobe und lipophobe Eigenschaften aufweisen.
Durch die Verwendung von mit Fluorsilanen hydrophobierten Mikropartikeln in den bekannten Verfahren zur Herstellung von selbst-
reinigenden Oberflächen lassen sich Oberflächen herstellen, die neben selbstreinigenden Eigenschaften auch lipophobe, oleophobe
und laktophobe Eigenschaften aufweisen. Mit solchen Oberflächen ausgerüstete Gegenstände sind insbesondere leicht von öl-, fett-
oder milchhaltigen Verschmutzungen leicht zu reinigen. Die erfindungsgemäße Verwendung ist deshalb insbesondere zur Herstel-
lung von technischen Textilien, Arbeitsbekleidung und Kinderbekleidung geeignet.

Verwendung von mit Fluorsilanen hydrophobierten Partikeln zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen mit lipophoben, oleophoben, laktophoben und hydrophoben Eigenschaften

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobierten Partikeln zur Herstellung von selbstreinigende Oberflächen mit lipophoben, oleophoben, laktophoben und hydrophoben Eigenschaften sowie Gegenstände mit solchen Oberflächen.

Wasserabweisende, also hydrophobe Oberflächen sind seit langem bekannt. Insbesondere feine
10 Silicapartikel lassen sich mit Perfluorooctylethyltrichlorsilanen funktionalisieren und können anschliessend in einem UV-härtbarem Lack suspendiert werden (JP 09-220518). Die Aushärtung dieser Matrix führt zu Beschichtungen, welche Polymethylmethacrylat PMMA verstärkt wasserabweisende Eigenschaften verleiht.

- 15 Eine Weiterentwicklung der wasserabweisenden Oberflächen sind selbstreinigende Oberflächen, die durch bewegtes Wasser von Verunreinigungen gereinigt werden können. Die Herstellung solcher Oberflächen wurde mehrfach vorbeschrieben. Dass Wassertropfen auf hydrophoben Oberflächen besonders dann, wenn diese strukturiert sind, abrollen, allerdings ohne Selbstreinigung zu erkennen, wurde bereits 1982 von A.A. Abramson in Chimia i Shisn
20 russ.11, 38, beschrieben. Für selbstreinigende Oberflächen ist neben einer geeigneten Struktur auch eine spezielle Oberflächenchemie erforderlich. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US 3354022, C. Neinhuis, W. Barthlott, Annals of Botany 79, (1997), 667). Diese
25 Kombination aus Struktur und Chemie kann beispielsweise über ein Prägeverfahren in einem hydrophoben Lack erzielt werden. Ebenso sind auch Spritzgussverfahren und Heißprägeverfahren möglich.

Stand der Technik bezüglich selbstreinigender Oberflächen ist, gemäß EP 0 933 388, dass für
30 solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächenenergie von kleiner 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient

von mittlerer Höhe zur mittleren Breite der Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben, wachsartigen Material gebildete Oberfläche einer Pflanze weist Erhebungen auf, die bis zu einigen μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur mit den Spitzen der Erhebungen in
5 Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben. Ein Beispiel dafür ist ein Artikel in Langmuir 2000, 16, 5754, von Masashi Miwa et al, der beschreibt, dass Kontaktwinkel und Abrollwinkel mit zunehmender Strukturierung künstlicher Oberflächen, gebildet aus Böhmit, aufgetragen auf eine spingecoatete Lackschicht und anschließend kalziniert, zunehmen.

10

Neben diesem Abformen von Strukturen durch geeignete Werkzeuge sind auch partikuläre Systeme entwickelt worden. Die Herstellung von Strukturen zur Selbstreinigung durch Aufbringen von Partikeln auf eine Oberfläche wurde erstmals in JP 07-328532 beschrieben. Dabei wurden hydrophobe Kieselsäurefeinteilchen mit einem Harzfilm an einer Oberfläche
15 fixiert. Die Schweizer Patentschrift CH-PS 268258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern, wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel, strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosilizium-Verbindungen auf der Oberfläche fixiert. In neuerer Zeit wurden partikuläre Systeme entwickelt, die auf Nanoteilchen mit einer sehr hydrophoben Oberfläche basieren, wie z. B. in
20 DE 10129116, DE 10138036 und DE 10134477 beschrieben. Die Anbindung der Nanoteilchen an das Substrat erfolgt entweder
a) durch eine Trägerschicht oder
b) durch eine direkte Einlagerung der Partikel ins Polymer/Substrat.

25

In den zuletzt genannten Dokumenten wird die Verwendung von verschiedenen hydrophoben Partikeln zur Erzeugung von hydrophoben, selbstreinigenden Oberflächen beschrieben, welche im Wesentlichen wasserabweisende Eigenschaften aufweisen. So kommt es, dass zwar viele Schmutzsorten nicht an solchen Oberflächen haften bleiben bzw. durch bewegtes Wasser
30 wieder abgewaschen werden können, aber ein fett- oder ölhaltiger, insbesondere flüssiger Schmutz, wie z. B. der berühmte "Soßenfleck" oder "Fettfleck" stellt immer noch ein Problem

dar, da ein solcher Schmutz auf Grund seiner geringen Hydrophilie an der mit hydrophoben Partikeln ausgerüsteten Oberfläche anhaften kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb eine Möglichkeit bereitzustellen, Oberflächen so auszurüsten, dass diese nicht nur wasserabweisende und selbstreinigende
5 Eigenschaften aufweisen, sondern auch unempfindlich gegen öl- oder fetthaltige Verschmutzungen sind.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Verwendung von Partikeln, die mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobiert wurden, zur Herstellung von Oberflächen mit
10 selbstreinigenden Eigenschaften Oberflächen erhalten werden konnten, die nicht nur hydrophobe sondern auch laktophobe, oleophobe und lipophobe Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb die Verwendung von Partikeln, die mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobiert wurden, zur Herstellung von Oberflächen mit
15 selbstreinigenden Eigenschaften, die eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen aufweisen, die durch die Mikropartikel gebildet wird, wobei die hergestellten Oberflächen neben selbstreinigenden Eigenschaften oleophobe, lipophobe und laktophobe Eigenschaften aufweisen.

20 Ebenso sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Gegenstände mit zumindest einer Oberfläche mit selbstreinigenden, hydrophoben, lipophoben, oleophoben und laktophoben Eigenschaften, hergestellt durch die Verwendung von mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobierten Mikropartikeln, wobei die Gegenstände z. B. eine Textilie, ein Werbeträger, ein Markisenstoff, eine Abdeckfolie, ein technisches Vlies, ein Bekleidungsstück, eine
25 Outdoorkleidung, eine Regenkleidung, eine Arbeitskleidung, eine Kinderbekleidung, eine Schutzkleidung, ein Halbzeug, eine Folie oder ein Gegenstand aus Kunststoff sein können.

Die Verwendung von mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobierten Partikeln zur Herstellung von Oberflächen hat den Vorteil, dass so hergestellte Oberflächen nicht nur
30 hydrophobe, sondern auch lipophobe, oleophobe und laktophobe Eigenschaften aufweisen. Durch diese Eigenschaften wird erreicht, dass auch öl- oder fetthaltige Schmutzpartikel und

insbesondere öl- oder fetthaltige flüssige Verschmutzungen von den Oberflächen einfach wieder entfernt werden können. So perlen z. B. Milch- oder Soßenflecken einfach von den Oberflächen ab, ohne dass Tenside oder Fettlöser eingesetzt werden müssen. Besonders interessant sind diese Eigenschaften von Oberflächen für die Oberflächen von Textilien.

5 Besonders vorteilhaft ist deshalb die Verwendung von mit Fluorsilanen oder -siloxanen behandelten Partikeln zur Herstellung von Arbeitskleidung, Tischtextilien oder Baby- bzw. Kinderbekleidung, da diese Textilien besonders häufig mit fett- oder ölhaltigen, häufig auch flüssigen Verschmutzungen in Kontakt kommen.

10 Die Erfindung wird nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne auf diese Ausführungsformen beschränkt zu sein.

Die erfindungsgemäße Verwendung von mit Fluoralkylsilanen oder -siloxanen hydrophobierten Mikropartikeln zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften, die eine
15 Oberflächenstruktur mit Erhebungen aufweisen, die durch die Mikropartikel gebildet wird, zeichnet sich dadurch aus, dass die hergestellten Oberflächen neben selbstreinigenden Eigenschaften oleophobe, lipophobe und laktophobe Eigenschaften aufweisen.

Die durch die Mikropartikel gebildete Oberflächenstruktur mit selbstreinigenden Eigenschaften
20 weist vorzugsweise Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 20 nm bis 25 µm und einem mittleren Abstand von 20 nm bis 25 µm, vorzugsweise mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10 µm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 µm und ganz besonders bevorzugt mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 4 µm und/oder einen mittleren Abstand von 50 nm bis 4 µm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Flächenextrudate
25 Oberflächen Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 0,25 bis 1 µm und einem mittleren Abstand von 0,25 bis 1 µm auf. Unter dem mittleren Abstand der Erhebungen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Abstand der höchsten Erhebung einer Erhebung zur nächsten höchsten Erhebung verstanden. Hat eine Erhebung die Form eines Kegels so stellt die Spitze des Kegels die höchste Erhebung der Erhebung dar. Handelt es sich bei der Erhebung um einen
30 Quader, so stellte die oberste Fläche des Quaders die höchste Erhebung der Erhebung dar.

Die selbstreinigenden Eigenschaften sind zurückzuführen auf die Benetzungseigenschaften, welche sich durch den Randwinkel, den ein Wassertropfen mit einer Oberfläche bildet, beschreiben. Ein Randwinkel von 0 Grad bedeutet dabei eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Die Messung des statischen Randwinkels erfolgt in der Regel mittels Geräten, bei denen der Randwinkel optisch bestimmt wird. Auf glatten hydrophoben Oberflächen werden üblicherweise statische Randwinkel von kleiner 125° gemessen. Die vorliegenden selbstreinigenden Oberflächen weisen statische Randwinkel von vorzugsweise größer 130° auf, bevorzugt größer 140° und ganz besonders bevorzugt größer 145° auf. Es wurde außerdem gefunden, dass eine Oberfläche nur dann gute selbstreinigende Eigenschaften aufweist, wenn diese eine Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel von maximal 10 ° aufweist, weshalb erfindungsgemäße Oberflächen vorzugsweise eine Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel von kleiner 10°, vorzugsweise kleiner 5° und ganz besonders bevorzugt kleiner 4° aufweisen. Für die Bestimmung des Fortschrittwinkels wird ein Wassertropfen mittels einer Kanüle auf die Oberfläche gesetzt und durch Zugabe von Wasser durch die Kanüle der Tropfen auf der Oberfläche vergrößert. Während der Vergrößerung gleitet der Rand des Tropfens über die Oberfläche und der Kontaktwinkel wird Fortschrittwinkel bestimmt. Der Rückzugswinkel wird an dem selben Tropfen gemessen, nur wird durch die Kanüle dem Tropfen Wasser entzogen und während des Verkleinerns des Tropfens der Kontaktwinkel gemessen. Der Unterschied zwischen beiden Winkeln wird als Hysterese bezeichnet. Je kleiner der Unterschied ist, desto geringer ist die Wechselwirkung des Wassertropfens mit der Oberfläche der Unterlage und desto besser ist der Lotus-Effekt (die selbstreinigende Eigenschaft).

Die erfindungsgemäßen Oberflächen, die eine Oberflächenstruktur mit selbstreinigenden Eigenschaften aufweist, weist bevorzugt ein Aspektverhältnis der Erhebungen von größer 0,15 auf. Vorzugsweise weisen die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein Aspektverhältnis von 0,3 bis 1 auf, besonders bevorzugt von 0,5 bis 0,8 auf, wobei Aspektverhältnisse von kleiner 1 nur dann bevorzugt sind, wenn die Partikel zumindest teilweise in die Oberfläche eindringen. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als der Quotient von maximaler Höhe zur maximalen Breite der Struktur der Erhebungen.

Die erfindungsgemäße Oberfläche kann durch fest mit der Oberfläche verbundenen Mikropartikeln, also z. B. zumindest teilweise in der Oberfläche verankerten Mikropartikeln, oder durch Mikroartikel, die auf der Oberfläche aufliegen und nur durch vergleichsweise schwache physikalische Kräfte mit dieser verbunden sind, also nicht permanent mit der

5 Oberfläche verbundenen Mikropartikeln, gebildet werden.

Die die Erhebungen bildenden Mikropartikel, die mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobiert wurden, können z. B. ausgewählt sein aus Mikropartikeln von Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren. Besonders bevorzugt sind die Mikropartikel ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren

10 oder Aluminiumoxid. Ganz besonders bevorzugt weisen die Mikropartikel pyrogene Kieselsäuren auf, insbesondere solche, wie sie z. B. unter dem Handelsnamen Aerosil® VPR 411 von der Degussa AG erhältlich sind.

Bevorzugte Mikropartikel weisen einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders

15 bevorzugt von 0,1 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 µm auf. Geeignete Mikropartikel können aber auch einen Durchmesser von kleiner als 500 nm aufweisen oder sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 µm zusammenlagern.

20 Besonders bevorzugte Mikropartikel, welche die Erhebungen der strukturierten Oberfläche bilden, sind solche, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen. Dabei weisen die Mikropartikel mit der unregelmäßigen Feinstruktur vorzugsweise Erhebungen bzw. Feinstrukturen mit einem Aspektverhältnis von größer 1,

25 besonders bevorzugt größer 1,5 auf. Das Aspektverhältnis ist wiederum definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung. In Fig. 1 wird der Unterschied der Erhebungen, die durch die Partikel gebildet werden und die Erhebungen, die durch die Feinstruktur gebildet werden schematisch verdeutlicht. Die Figur Fig. 1 zeigt die Oberfläche eines Flächenextrudates X, die Partikel P aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel abgebildet). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein

30 Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des

Partikels mH , die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der Oberfläche X herausragt, und der maximalen Breite mB , die im Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen E , die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als

5 Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung mH' , die 2,5 beträgt und der maximalen Breite mB' , die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Mikropartikel oder die gesamte Oberfläche nach dem Aufbringen der Mikropartikel auf die Oberfläche erneut mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobiert werden.

10

Zur Hydrophobierung der Partikel vor oder nach dem Aufbringen auf die Oberfläche können diese mit einer zur Hydrophobierung geeigneten Verbindung, ausgewählt z. B. aus der Gruppe der Fluoralkylsilane oder Fluoralkylsiloxane, insbesondere der Fluoralkylalkoxysilane oder

15 -siloxane behandelt werden. Die Hydrophobierung erfolgt dabei bevorzugt durch Vernetzen des Hydrophobierungsmittels auf der Partikeloberfläche oder durch Anbinden des Hydrophobierungsmittels an die Partikeloberfläche. Die Silane oder Siloxane weisen zu diesem Zweck vorzugsweise eine oder mehrere Alkoxygruppen, wie z. B. Ethoxy- oder Methoxygruppen auf, die mit den auf der Oberfläche der Partikel vorhandenen Silanol-

20 Gruppen reagieren und unter Abspaltung des entsprechenden Alkohols eine feste chemische Bindung ausbilden. Besonders bevorzugte Hydrophobierungsmittel sind Tridecafluorooctyltriethoxysilan und Oligomere davon, wie z. B.

- DYNASYLAN[®] F 8261 Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-triethoxysilan,
- DYNASYLAN[®] F 8850 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxyoligo-

25 siloxan, hergestellt durch HCl-katalysierte Kondensation von 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan mit 0,8 Mol/Mol H₂O (Dimere, Trimere, Tetramere), 50 Gew.-%ig in Ethanol,

- DYNASYLAN[®] F 8262 alkoholische Lösung von aktiviertem fluoralkylfunktionellem Organosilan analog Beispiel C / 5a in DE 199 04 132 bzw. EP 1 033 395 (Jenkner et al.,

30 Degussa-Hüls AG). Für DYNASYLAN TM F 8262 wird anstelle von i-Propanol

Ethanol eingesetzt. Zusammensetzung: 1,0 Gew.-% 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan, 0,126 Gew.-% H₂O, 0,074 Gew.-% HCl (absolut), 0,1 Gew.-% SnCl₂·xH₂O, 98,7 Gew.-% Ethanol,

- 5 - DYNASYLAN® F 8810 10 Gew.-%ige wasserhaltige Lösung eines oligomerisierten Cokondensats aus 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan analog Beispiel H2 in DE 198 23 390 (Standke et al., Degussa-Hüls AG).

Die mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobierten Mikropartikel können in allen bekannten Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften, die eine
10 Oberflächen-struktur mit Erhebungen aufweisen, die durch die Mikropartikel gebildet wird, eingesetzt werden unter der Voraussetzung, dass bei diesen Verfahren keine Bedingungen (Temperatur, Lösemittel etc.) angewendet werden, bei denen die Mikropartikel selbst oder die Hydrophobierungsschicht geschädigt oder zerstört werden.

- 15 Bevorzugt ist die Verwendung der mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobierten Mikropartikel in Verfahren bei denen die Mikropartikel trocken, z. B. durch Aufsprühen oder Aufpudern vorzugsweise durch Aufsprühen mittels einer elektrostatischen Sprühpistole, auf eine Oberfläche aufgetragen wird und auf dieser fixiert wird. Verfahren, bei denen die Fixierung mittels Trägersystemen erfolgt sind, bekannt. So wird in DE 101 18 345 und DE 101
20 18 352 beschrieben, dass die Mikropartikel auf eine Oberfläche, die gegebenenfalls mit einer Trägerschicht versehen wurde, aufgesprüht oder aufgestreut werden und anschließend mit mittels des Trägersystems oder physikalisch, z. B. durch Eindrücken in die Oberfläche, mit der Oberfläche fixiert werden. Das Eindrücken kann z. B. während eines herkömmlichen Verfahrensschrittes in einem Formgebungsverfahren, z. B. Spritzgießen, Kalandrieren,
25 Formblasen etc. erfolgen, wobei vorzugsweise die Mikropartikel in die Oberfläche eines noch nicht erstarrten Körpers eingedrückt werden. In DE 101 18 351 wird eine selbstreinigende Oberfläche durch Vermischen von Mikropartikeln (Aerosil VPR 411) mit Fixiermittelpartikeln und anschließendem Aufbringen und Fixieren dieser Mischung auf einer Oberfläche hergestellt. Das Aufbringen erfolgt dabei vorzugsweise mit einer (elektrostatischen) Sprühpistole.

30

Ebenfalls können mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobierten Mikropartikel

erfindungsgemäß in Verfahren eingesetzt werden, bei denen die Mikropartikel als Dispersion, z. B. durch Aufsprühen einer Dispersion von Mikropartikeln in einem Lösemittel, welches weder den Mikropartikel noch das Fluorsilan oder -siloxan angreift oder Tauchen eines Gegenstandes in eine solche Dispersion, auf eine Oberfläche aufgetragen wird und dort fixiert wird. Das Fixieren kann dabei auf unterschiedliche Arten erfolgen. Als Beispiele seien hier nur einige Verfahren genannt, deren Details den entsprechenden Schriften entnommen werden können. So werden in DE 101 18 346 und DE 101 18 348 Suspensionen von Mikropartikeln in einem Lösemittel auf Fasern bzw. Textilien aufgetragen und durch Verdampfen des Lösemittels fixiert. Das Lösemittel ist dabei so gewählt, dass es das Fasermaterial anlost. In DE 101 18 349 wird ein entsprechendes Verfahren allgemein für Oberflächen beschrieben. Neben Lösemitteln, die die Oberfläche anlösen bzw. angreifen, können auch solche eingesetzt werden, die die Oberfläche nur anquellen. Nach dem Entfernen des Lösemittels wird die Quellung rückgängig gemacht, wobei Mikropartikel teilweise an der Oberfläche fixiert werden. Für temporäre Beschichtungen ist es auch möglich Dispersionen von Lösemitteln und Mikropartikeln auf Oberflächen aufzubringen, bei denen das Lösemittel keinerlei Wechselwirkung mit dem Material der Oberfläche zeigt. Bei solchen Verfahren erfolgt das Fixieren der Mikropartikel nach dem Verdampfen des Lösemittels mittels schwacher Wechselwirkungen, wie z. B. van-der-Waals-Kräfte. Weitere Verfahren, bei denen die mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobierten Mikropartikel verwendet werden können, sind möglich und ergeben sich dem Fachmann in naheliegender Weise.

Um bei den Verfahren, bei denen die Mikropartikel in eine Oberfläche eingedrückt werden, die genannten Aspektverhältnisse der Erhebungen zu erzielen ist es vorteilhaft, wenn zumindest ein Teil der Partikel, vorzugsweise mehr als 50 % der Partikel nur bis zu 90 % ihres Durchmessers in die Oberfläche eingebettet sind. Die Oberfläche weist deshalb bevorzugt Partikel auf, die mit 10 bis 90 %, bevorzugt 20 bis 50 % und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in der Oberfläche verankert sind und damit mit Teilen ihrer inhärent zerklüfteten Oberfläche noch aus der Oberfläche herausragen. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein genügend großes Aspektverhältnis von vorzugsweise zumindest 0,15 aufweisen. Auf diese Weise wird außerdem erreicht, dass die fest verbundenen Partikel sehr haltbar mit der Oberfläche

verbunden sind. Das Aspekt-Verhältnis ist hierbei definiert als das Verhältnis von maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebungen. Ein als ideal kugelförmiger angenommener Partikel, der zu 70 % aus einer Oberfläche herausragt, weist gemäß dieser Definition ein Aspektverhältnis von 0,7 auf.

5

Die Oberflächen, die mit dem Verfahren hergestellt werden können, können z. B. die Oberflächen von Textilien, Werbeträgern, Markisenstoffen, Abdeckfolien, technischen Vliesen, Bekleidungsstücken, Outdoorbekleidung, Regenbekleidung, Arbeitsbekleidung, Kinderbekleidung, Schutzbekleidung, Halbzeugen, Folien oder Gegenständen aus Kunststoff sein.

10

Durch die Verwendung von mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobierten Mikropartikeln in entsprechenden Verfahren können Gegenstände mit zumindest einer Oberfläche mit selbstreinigenden, hydrophoben, lipophoben, oleophoben und laktophoben Eigenschaften, hergestellt werden. Diese Gegenstände können z. B. eine Textilie, ein Werbeträger, ein
15 Markisenstoffe, eine Abdeckfolie, ein technisches Vlies, ein Bekleidungsstück, eine Outdoorbekleidung, eine Regenbekleidung, eine Arbeitsbekleidung, eine Kinderbekleidung, eine Schutzbekleidung, ein Halbzeug, eine Folie oder ein Gegenstand aus Kunststoff sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand des nachfolgenden Beispiels beschrieben, ohne
20 dass die Erfindung auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt sein soll.

Beispiel 1:

Ein handelsübliches Polyestergewebe (PET, weiss, erworben bei Karstadt, Bochum) mit einem Faserdurchmesser von 10 µm wird in eine Dispersion mit einem Teil Ethanol, 10 Gew.-%
25 Aerosil VPR 411 (bezogen auf das Ethanol) und 9 Gewichtsteilen Toluol getaucht. Nach 5 Sekunden wird die Textilie wieder aus dem Bad herausgezogen und bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend 1 h bei 80 ° getempert. Anschließend wurden die Eigenschaften der Textilie charakterisiert. Ein Wassertropfen (60 µl) rollt bei einem Winkel von 21° zur Horizontalen selbständig von der Oberfläche ab. Eine Verschmutzung mit Tonerstaub (Printex
30 50, Degussa AG Düsseldorf) konnte mit Wasser vollständig entfernt werden. Silicon-Öl perlte im Vergleich zu einem nicht ausgerüsteten Gewebe selbständig bei einem Neigungswinkel zur

Horizontalen von ca. 40° ab. Handelsübliche H-Milch (ultrahocherhitzte, homogenisierte und pasteurisierte Milch, Milsani, ALDI) mit einem Fettgehalt von 1,5 % perlte ebenfalls bei einem Neigungswinkel von ca. 40° ab. Der Wasserdurchtritt durch die so ausgerüstete Textilie erfolgte als die aufgebaute Wassersäule eine Höhe von 3 cm überschritt (gemessen nach DIN
5 EN13562). Eine nicht ausgerüstetes Vergleichsmuster benetzte sofort und es konnte keine Wassersäule aufgebaut werden. Die Figuren Fig. 2 und Fig. 3 zeigen REM-Bilder mit unterschiedlicher Vergrößerung der im Beispiel 1 gefertigten Textilie.

Patentansprüche:

1. Verwendung von mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobierten Mikropartikeln zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften, die eine
5 Oberflächenstruktur mit Erhebungen aufweisen, die durch die Mikropartikel gebildet wird, wobei die hergestellten Oberflächen neben selbstreinigenden Eigenschaften oleophobe, lipophobe und laktophobe Eigenschaften aufweisen.
2. Verwendung nach Anspruch 1,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass die durch die Mikropartikel gebildete Oberflächenstruktur Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 20 nm bis 25 µm und einen mittleren Abstand von 20 nm bis 25 µm aufweist.
- 15 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Mikropartikel mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobierte pyrogene Kieselsäure- oder Fällungskieselsäurepartikel sind.
- 20 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberflächen die Oberflächen von Textilien, Werbeträgern, Markisenstoffen, Abdeckfolien, technischen Vliesen, Bekleidungsstücken, Outdoorbekleidung, Regenkleidung, Arbeitskleidung, Kinderbekleidung, Schutzkleidung, Halbzeugen, Folien
25 oder Gegenständen aus Kunststoff sind.
5. Gegenstände mit zumindest einer Oberfläche mit selbstreinigenden, hydrophoben, lipophoben, oleophoben und laktophoben Eigenschaften, hergestellt durch die Verwendung von mit Fluorsilanen oder -siloxanen hydrophobierten Mikropartikeln gemäß
30 einem der Ansprüche 1 bis 4.

6. Gegenstand nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Gegenstand eine Textilie, ein Werbeträger, ein Markisenstoff, eine Abdeckfolie,
ein technisches Vlies, ein Bekleidungsstück, eine Outdoorbekleidung, eine Regenbekleidung,
5 eine Arbeitsbekleidung, eine Kinderbekleidung, eine Schutzbekleidung, ein Halbzeug, eine
Folie oder ein Gegenstand aus Kunststoff ist.

1/3

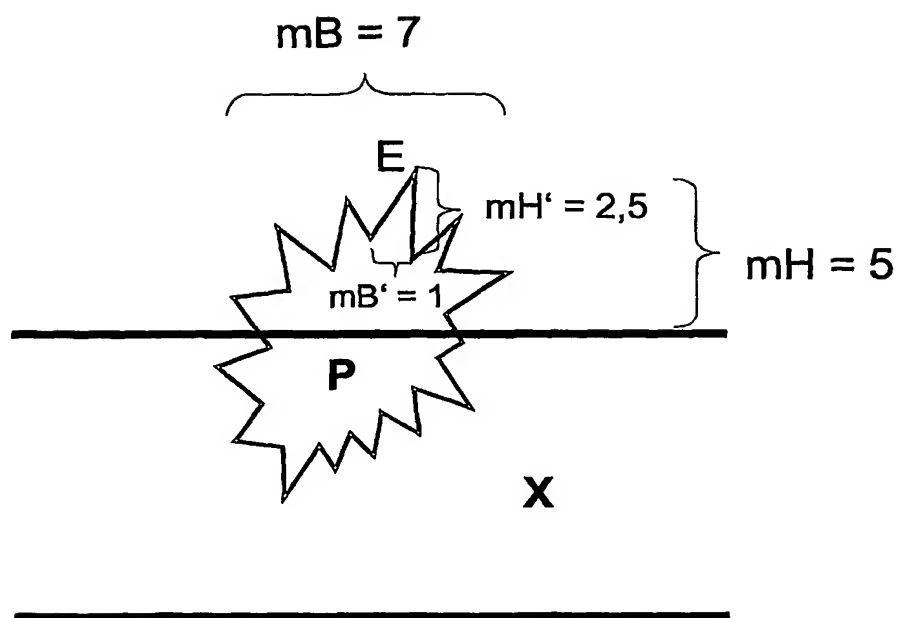
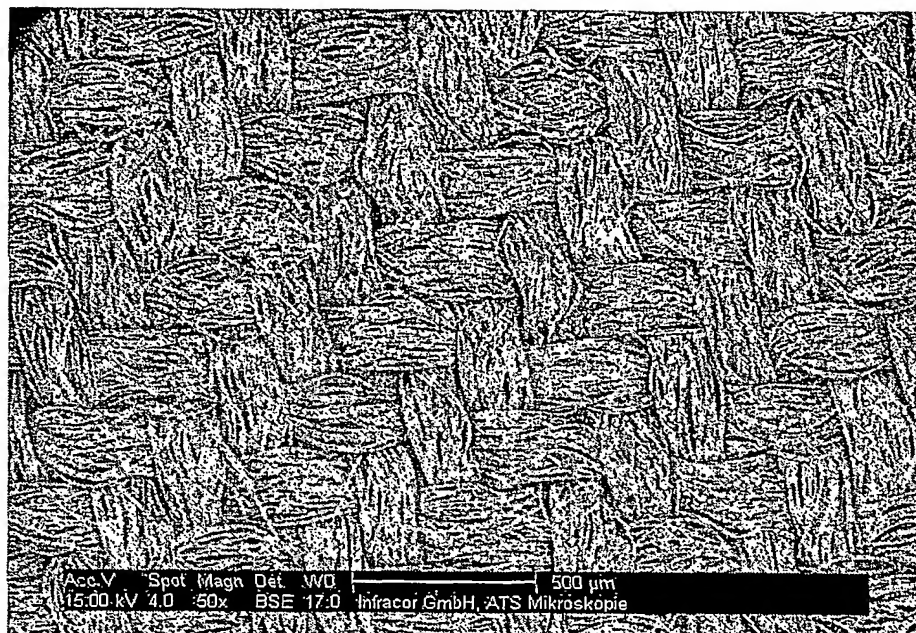


Fig. 1

2/3

**Fig. 2**

3/3

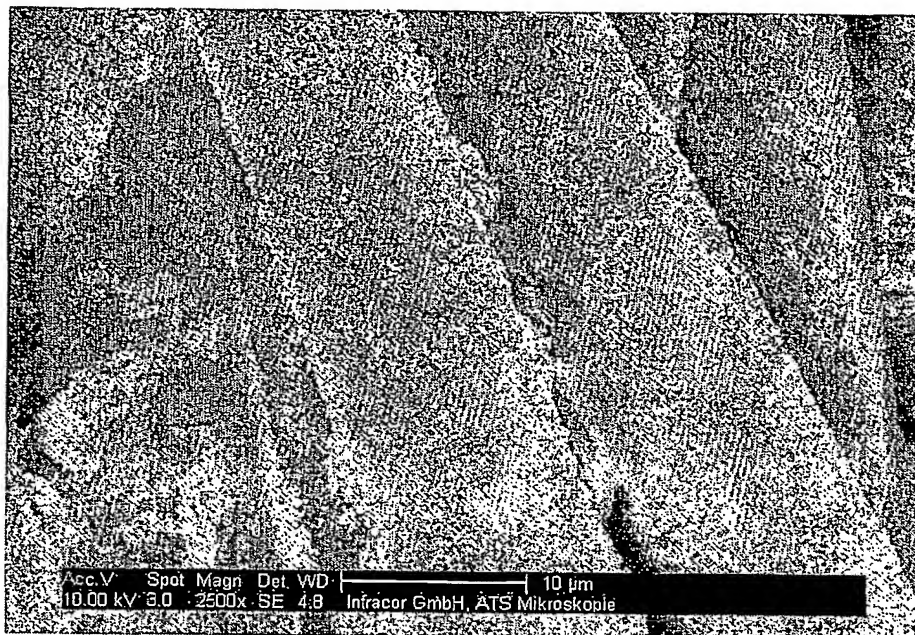


Fig. 3

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 D06M23/08 D06M15/657 D06M13/517 C08K9/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 D06M C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199433 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1994-269563 XP002294158 & JP 06 200074 A (MATSUSHITA DENKI SANGYO KK) 19 July 1994 (1994-07-19) abstract	1-6
X	DE 39 13 485 A (MITSUBISHI METAL CORP) 16 November 1989 (1989-11-16) page 3, line 41 - line 44 page 3, line 53 - line 55 claim 29 ----- -/--	1-6
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">27 August 2004</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">06/09/2004</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Siemens, T</div>

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 846 715 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 10 June 1998 (1998-06-10) column 6, lines 2-18 column 6, line 26 - line 32 claim 15 -----	1-6

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 6200074	A	19-07-1994	JP	3292213 B2	17-06-2002
DE 3913485	A	16-11-1989	JP	2202941 A	13-08-1990
			JP	2689569 B2	10-12-1997
			JP	1275586 A	06-11-1989
			JP	2605340 B2	30-04-1997
			JP	2011651 A	16-01-1990
			JP	2014857 A	18-01-1990
			JP	2107583 A	19-04-1990
			JP	2621427 B2	18-06-1997
			JP	2134388 A	23-05-1990
			JP	2661209 B2	08-10-1997
			JP	2155561 A	14-06-1990
			JP	2546361 B2	23-10-1996
			DE	3913485 A1	16-11-1989
			FR	2630443 A1	27-10-1989
			GB	2218097 A	08-11-1989
			JP	2180984 A	13-07-1990
			JP	2682165 B2	26-11-1997
			JP	2192481 A	30-07-1990
EP 0846715	A	10-06-1998	DE	19649954 A1	04-06-1998
			AT	189688 T	15-02-2000
			DE	59701107 D1	16-03-2000
			DK	846715 T3	26-06-2000
			EP	0846715 A2	10-06-1998
			ES	2143827 T3	16-05-2000
			JP	10158521 A	16-06-1998
			US	6713186 B1	30-03-2004
			US	6177582 B1	23-01-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D06M23/08 D06M15/657 D06M13/517 C08K9/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06M C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199433 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1994-269563 XP002294158 & JP 06 200074 A (MATSUSHITA DENKI SANGYO KK) 19. Juli 1994 (1994-07-19) Zusammenfassung</p>	1-6
X	<p>DE 39 13 485 A (MITSUBISHI METAL CORP) 16. November 1989 (1989-11-16) Seite 3, Zeile 41 - Zeile 44 Seite 3, Zeile 53 - Zeile 55 Anspruch 29</p>	1-6

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 846 715 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 10. Juni 1998 (1998-06-10) Spalte 6, Zeilen 2-18 Spalte 6, Zeile 26 - Zeile 32 Anspruch 15 -----	1-6

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 6200074	A	19-07-1994	JP	3292213 B2	17-06-2002
DE 3913485	A	16-11-1989	JP	2202941 A	13-08-1990
			JP	2689569 B2	10-12-1997
			JP	1275586 A	06-11-1989
			JP	2605340 B2	30-04-1997
			JP	2011651 A	16-01-1990
			JP	2014857 A	18-01-1990
			JP	2107583 A	19-04-1990
			JP	2621427 B2	18-06-1997
			JP	2134388 A	23-05-1990
			JP	2661209 B2	08-10-1997
			JP	2155561 A	14-06-1990
			JP	2546361 B2	23-10-1996
			DE	3913485 A1	16-11-1989
			FR	2630443 A1	27-10-1989
			GB	2218097 A	08-11-1989
			JP	2180984 A	13-07-1990
			JP	2682165 B2	26-11-1997
			JP	2192481 A	30-07-1990
EP 0846715	A	10-06-1998	DE	19649954 A1	04-06-1998
			AT	189688 T	15-02-2000
			DE	59701107 D1	16-03-2000
			DK	846715 T3	26-06-2000
			EP	0846715 A2	10-06-1998
			ES	2143827 T3	16-05-2000
			JP	10158521 A	16-06-1998
			US	6713186 B1	30-03-2004
			US	6177582 B1	23-01-2001